


**METHOD OF MANUFACTURING TRANSPARENT GAS BARRIER FILM****Publication number:** JP2299826 (A)**Publication date:** 1990-12-12**Inventor(s):** SAWADA TSUTOMU; OHASHI SHINICHI; YOSHIDA SHIGENOBU**Applicant(s):** MITSUBISHI MONSANTO CHEM**Classification:****- international:** *B32B9/00; B32B9/00*; (IPC1-7): B32B9/00**- European:****Application number:** JP19890118524 19890515**Priority number(s):** JP19890118524 19890515**Also published as:** JP2674827 (B2)**Abstract of JP 2299826 (A)**

**PURPOSE:**To obtain excellent gas barrier, steam barrier and transparency by providing a silicon oxide thin film on a transparent plastic film base body, after that, making it be adsorbed with moisture, and then performing a heating treatment therefor. **CONSTITUTION:**The light transmittivity of a transparent plastic film as a base body is preferred to be at least 40% or more in the entire light transmittivity in white beam. A silicon oxide thin film is formed at least on one side of the base body film, and after the thin film is adsorbed with moisture, heat treatment is carried on therefor. The heat treatment should preferably be performed in a temperature range of 30 - 200 deg.C.; The water adsorbed in micropores formed on the thin film surface and the thin film of the silicon oxide substance reacts, and the micropores are blocked thereby, whereby the film becomes excellent in transparency, oxygen barrier and steam barrier.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-299826

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

B 32 B 9/00

識別記号

A

庁内整理番号

9045-4F

⑬ 公開 平成2年(1990)12月12日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 透明ガスバリアフィルムの製造方法

⑰ 特 願 平1-118524

⑱ 出 願 平1(1989)5月15日

⑲ 発 明 者 沢 田 勉 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱モンサント化成株式会社筑波工場内

⑲ 発 明 者 大 橋 慎 一 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱モンサント化成株式会社筑波工場内

⑲ 発 明 者 吉 田 重 信 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱モンサント化成株式会社筑波工場内

⑲ 出 願 人 三菱モンサント化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外4名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

透明ガスバリアフィルムの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

透明プラスチックフィルム基体上に、ケイ素酸化物の薄膜を設けた後、水分を吸着させ、次いで熱処理することを特徴とする、透明ガスバリアフィルムの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ガスバリア性に優れた透明プラスチックフィルムに関するものである。さらに詳しくは、本発明は、包装材料等としての使用に好適な、ガスバリア性に優れ、しかも透明なプラスチックフィルムに関するものである。

〔従来の技術および課題〕

食品、医薬品、化学薬品等の包装材料に用いられるプラスチックフィルムは、包装された内容物の変質を防ぐために、水蒸気や酸素などのガス透過率の小さい材質のものが用いられている。

例えばこれらのプラスチックフィルムとしては、必要とされる特性に応じて、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン等のフィルム、あるいは塩化ビニリデンを主成分とし、これと共重合可能な他の化合物、たとえば塩化ビニル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、アクリロニトリルなどとの共重合体等の塩化ビニリデン系樹脂よりなるフィルム、およびこれらの塩化ビニリデン系樹脂をポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド等よりなるフィルムにコーティングした塩化ビニリデン系樹脂コートフィルム等が、ガスバリア性を備えた包装材料として用いられている。

これらのうち、ポリエチレン、ポリプロピレンフィルムは、水蒸気バリア性には優れるが、酸素バリア性は低い。また、ポリ塩化ビニリデン系樹脂フィルムは、ある程度の水蒸気や酸素に対するガスバリア性を備えてはいるが、それでも必ずしも充分なものではなく、高度なガスバリア性を必要とする包装材料には不適當であった。

さらにまた、ポリビニルアルコールフィルムや、エチレンービニルアルコール共重合体フィルム等のポリビニルアルコール系フィルムも、酸素バリア性に優れているので、包装材料として広く用いられている。しかしながら、ポリビニルアルコール系フィルムは水蒸気バリア性において劣り、さらに高湿度の条件下では酸素バリア性も低下するという欠点を有する。そのためにポリビニルアルコール系フィルムを包装材料として用いる場合は、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリエステルフィルムなどの水蒸気バリア性を有するフィルムを、ポリビニルアルコール系フィルムに積層したフィルムが通常用いられている。しかしながら、このような積層フィルムも、高度なガスバリア性を必要とする包装材料としては、十分にその目的を果たすものとは云えなかった。

したがって、このような積層フィルムを高度なガスバリア性を必要とする包装材料として使用する場合には、積層フィルムの厚さを厚くしなければならず、その結果、積層フィルムの透明性や柔

軟性が損なわれてしまい、包装材料としての好ましい性質が失われてしまう。

また、透明ガスバリアフィルムとしては、二軸延伸ナイロンフィルムや二軸延伸ポリエステルフィルムなどにケイ素酸化物を蒸着したフィルムが知られている(例えば、特公昭53-12953号公報参照)。一般にケイ素酸化物を蒸着したフィルムは、圧力の低い状態で蒸着を行うとバリア性は良好であるが透明性は低下する。透明性を向上させるためには酸素、水蒸気ガスを導入し圧力の高い状態で蒸着を行うことが有効であるが、この場合、膜は多孔質となり十分なバリア性を得られないという問題があった。

そして、さらに高度のガスバリア性が必要な包装材料の場合には、フィルムにアルミニウム箔を貼り合わせたものや、フィルムの表面にアルミニウムを蒸着させたものが用いられてきた。しかしながら、このような金属箔等を用いた包装材料は、水蒸気や酸素などに対するガスバリア性には優れているものの、不透明であり、内容物を外から見

ることができないという欠点があつて、包装材料としては適当でない面があった。

本発明は、前述のような課題を解決し、薄い膜厚でも、酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性ならびに透明性に優れ、包装材料として優れた性能を有するフィルムを提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、透明プラスチックフィルム基体上に、ケイ素酸化物の薄膜を設けた後、水分を吸着させ、次いで熱処理することを特徴とする、透明ガスバリアフィルムの製造方法を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明によるときは、透明プラスチックフィルムを基体として用いる。基体フィルムとして透明プラスチックフィルムを用いると、最終的に得られるガスバリアフィルムも透明となり、包装材料として使用する際に好適である。

本発明で用いられる透明プラスチックフィルムの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、

ポリブテンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンー2,6-ナフタレートなどのポリエステル、ナイロン6、ナイロン12などのポリアミド、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどがある。また、これらの共重合体や他の有機重合体との共重合体であっても良く、他の有機重合体を含有するものであっても良い。これらの有機重合体には、公知の添加剤、例えば、帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤などが添加されていても良い。これらの透明プラスチックフィルムは強度、伸度、熱特性、寸法安定性などの点で延伸されていることが好ましいが、未延伸であっても良い。

透明プラスチックフィルムの光線透過率は、白色光線での全光線透過率が少なくとも40%以上、好ましくは60%以上、さらに好ましくは70%以上、最も好ましくは80%以上であることが望

ましい。着色剤など公知の添加剤は、プラスチックフィルムの光線透過率が上の範囲内になる量で添加されるのが良い。

本発明方法によるときは、透明プラスチックフィルム上に、ケイ素酸化物の薄膜を形成するに先立ち、コロナ放電処理、火炎処理、プラズマ処理、グロー放電処理、粗面化処理などの表面処理や公知のアンカーコート処理が施されても良く、また他のプラスチックフィルムと積層されていても良い。

本発明方法で使用する透明プラスチックフィルムの厚さは、特に制限を受けるものではないが、 $3 \sim 400 \mu\text{m}$ の範囲が望ましく、機械強度と可撓性の点でさらに好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲であることが望ましい。かかる透明プラスチックフィルム基体上にケイ素酸化物の薄膜が形成される。

本発明方法によるときは、まず、基体の透明プラスチックフィルムの少なくとも片面に、ケイ素酸化物の薄膜を形成する。この薄膜は、最終的に

に、カールが発生するなど平面性を損ない、好ましくない。

本発明方法では、次に、ケイ素酸化物の薄膜を設けた基体フィルムに、水分を吸着させる。ケイ素酸化物層に水分を吸着させる方法としては、ケイ素酸化物、薄膜を形成したプラスチックフィルムを、高温高湿の環境下、例えば $60^\circ\text{C} \sim 90\% \text{RH}$ の条件で一定期間保管する方式、水中に一定時間浸漬する方法、薄膜を形成したフィルムに水をグラビアコート、リバースコート、スプレーコートあるいは蒸気噴霧等の方法でコーティングする方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明方法によるときは、水を吸着させた後の基体フィルムに熱処理を施す。熱処理は、 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲で行うのが好ましいが、これに限定されるものではない。熱処理する温度が $30^\circ\text{C}$ 未満では、熱処理に要する期間が長くなり、 $200^\circ\text{C}$ を越えるとプラスチックフィルム基体が熱収縮をおこし、シワなどが発生しやすくなるた

得られるフィルムに酸素バリア性と水蒸気バリア性を付与する機能を果たす。基体フィルムに薄膜を形成するために使用されるケイ素酸化物とは、一般式： $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 2)$ で表されるケイ素の酸化物をいう。このケイ素酸化物には、微量の金属や他の金属酸化物、金属水酸化物などを含んでいても良い。

ケイ素酸化物薄膜を形成する方法としては、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどを用いる。この際、透明性良好なケイ素酸化物薄膜を形成するためには、酸素ガス、水蒸気等を導入するのが好ましい。

ケイ素酸化物の薄膜の厚さは、使用するフィルム基体の厚さと最終的に得られるフィルムの使用目的に合わせて選定されるが、本発明においては $30 \text{ \AA} \sim 5000 \text{ \AA}$ の範囲が望ましく、好ましくは $50 \text{ \AA} \sim 2000 \text{ \AA}$ 、さらに好ましくは $100 \text{ \AA} \sim 1000 \text{ \AA}$ が望ましい。 $30 \text{ \AA}$ 未満ではガスバリア性が十分でなく、 $5000 \text{ \AA}$ 以上では基体フィルムが $15 \mu\text{m}$ 以下のように極めて薄い場合

め好ましくない。好ましくは、 $60 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理するのが良い。熱処理方法としては、熱風乾燥機、恒温恒湿槽などの熱処理装置が適宜使用される。また熱処理する際の雰囲気湿度については、特に制限はない。

上記熱処理により、ケイ素酸化物の薄膜表面およびケイ素酸化物の薄膜に形成された微細孔に吸着された水が反応し、ケイ素酸化物の薄膜に形成された微細孔が塞がれる構造となる。そのために酸素および水蒸気が極めて透過しにくい構造となり、酸素バリア性、水蒸気バリア性の優れたものとなる。

本発明方法による透明ガスバリアフィルムは、ケイ素酸化物の薄膜を設けた後に、プラスチックフィルム面および／またはケイ素酸化物薄膜面に、ヒートシール性や耐摩耗性を与えるためのコーティング、押出しラミネーション、あるいは、他のフィルムとの積層や文字、図柄などの印刷を適宜行うことができる。

(発明の効果)

本発明方法によって得られる透明ガスバリアフィルムは、前述のような方法で製造されるので、プラスチックフィルム基体上に形成された多孔質ケイ素酸化物の微細孔が、水の吸着およびそれに続く熱処理によって、封孔された構造となり、透明で酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性が共に優れている。このため、包装材料として使用するとき、内容物の変質を防ぐことができ、かつ内容物の透視性が良い。よって、食品、医薬品、電気部品、繊維製品、プラスチック部品などの包装材料として、好適に用いることができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例にもとづいてさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の例に限定されるものではない。

なお、実施例における各特性の測定は、次の測定方法によったものである。

#### ① 酸素透過度

A S T M D-3985 に準じて、酸素透過測定装置（モダンコントロールズ社製、OX-TRAN100）を用

いて25℃-80%RHの条件にて測定した。

#### ② 透湿度

透湿度測定装置（モダンコントロールズ社製、H-1）を用いて40℃-90%RHの条件にて測定した。

#### ③ 光線透過率

分光光度計（日立製作所（株）、自記分光光度計310型）にて、分光透過率を測定し、波長550nmでの透過率を光線透過率とした。

#### 実施例 1

厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの表面に、 $1 \times 10^{-4}$  Torrの真空下、高周波誘導加熱方式で純度99.9%の一酸化ケイ素（SiO）を加熱蒸発させ、500Åのケイ素酸化物の薄膜を形成させた。

次にこのケイ素酸化物の薄膜に水分を吸着させるため、60℃-90%RHの雰囲気下に1分間放置した。

この後150℃の熱風乾燥機で3分間熱処理を行った。得られたプラスチックフィルムについて、

前記の方法で酸素透過度、透湿度、光線透過率を測定した。測定の結果を表-1に示す。

#### 実施例 2

実施例1に記載の例において、熱処理条件を150℃、5秒としたほかは、同例におけると同様の手順でプラスチックフィルムを製造した。得られたフィルムについて、同様に諸物性を評価した。その結果を表-1に示す。

#### 実施例 3

実施例1に記載の例において、水分の吸着方法をグラビアコートとし、ケイ素酸化物の薄膜上に水を6g/m<sup>2</sup>塗布し、この後100℃で30分間熱処理を行ったほかは、同例におけると同様の手順でプラスチックフィルムを製造した。得られたフィルムについて、同様に諸物性を評価した。その結果を表-1に示す。

#### 実施例 4

実施例3に記載の例において、熱処理条件を150℃で3分間としたほかは、同例におけると同様の手順でプラスチックフィルムを製造した。

得られたフィルムについて、同様に諸物性を評価した。その結果を表-1に示す。

#### 実施例 5

実施例1に記載の例において、水分の吸着方法を水中浸漬とし、5秒間浸漬後、150℃で3分間熱処理を行ったほかは、同例におけると同様の手順でプラスチックフィルムを製造した。得られたフィルムについて、同様に諸物性を評価した。その結果を表-1に示す。

#### 実施例 6

実施例2に記載の例において、蒸着時の圧力を $4 \times 10^{-4}$  Torrとしたほかは、同例におけると同様の手順でプラスチックフィルムを製造した。得られたフィルムについて、諸物性を評価した。その結果を表-1に示す。

#### 実施例 7

実施例4に記載の例において、蒸着時の圧力を $4 \times 10^{-4}$  Torrに変えたほかは、同例におけると同様の手順でプラスチックフィルムを製造した。得られたフィルムについて、諸物性を評価した。

その結果を表-1に示す。

#### 比較例 1

実施例1に記載の例において、蒸着時の圧力を $1 \times 10^{-3}$  Torrに変え、水分の吸着および熱処理を行わなかったほかは、同例におけると同様の手順でプラスチックフィルムを製造した。得られたフィルムについて、諸物性を評価した。その結果を表-1に示す。

#### 比較例 2

実施例1に記載の例において、水分の吸着および熱処理を行わなかったほかは、同例におけると同様の手順でプラスチックフィルムを製造した。得られたフィルムについて、諸物性を評価した。その結果を表-1に示す。

#### 比較例 3

実施例1に記載の例において、水分の吸着を行わず、熱処理のみ150℃で3分間と変えたほかは、同例におけると同様の手順でプラスチックフィルムを製造した。得られたフィルムについて、諸物性を評価した。その結果を表-1に示す。

#### 比較例 4

実施例6に記載の例において、水分の吸着および熱処理を行わなかったほかは、同例におけると同様の手順でプラスチックフィルムを得た。得られたフィルムについて、諸物性を評価した。その結果を表-1に示す。

#### 比較例 5

実施例1～7において使用した二軸延伸PETフィルムについて、諸物性を評価した。その結果を表-1に示す。

表-1

	圧力 (Torr)	膜厚 (μ)	吸湿処理条件	熱処理条件	ガスバリア性		光透過率 (%)
					酸素透過率 (cc/m <sup>2</sup> ·24hr ·atm)	透過度 (g/m <sup>2</sup> ·24hr)	
実施例 1	$1 \times 10^{-4}$	500	60℃-90%RH×1分	150℃×3分	1.5	1.1	86
2	$1 \times 10^{-4}$	500	60℃-90%RH×1分	150℃×5分	1.5	1.2	86
3	$1 \times 10^{-4}$	500	77E72-1 6g/m <sup>2</sup>	100℃×30分	1.6	1.4	86
4	$1 \times 10^{-4}$	500	77E72-1 6g/m <sup>2</sup>	150℃×3分	1.5	1.2	86
5	$1 \times 10^{-4}$	500	水浸漬 5秒	150℃×3分	1.5	1.3	86
6	$4 \times 10^{-4}$	500	60℃-90%RH×1分	150℃×3分	1.8	2.1	88
7	$4 \times 10^{-4}$	500	77E72-1 6g/m <sup>2</sup>	150℃×3分	1.8	1.9	88
比較例 1	$1 \times 10^{-5}$	500	ナシ	ナシ	1.5	1.2	77
2	$1 \times 10^{-4}$	500	ナシ	ナシ	2.5	10	86
3	$1 \times 10^{-4}$	500	ナシ	150℃×3分	2.6	10	86
4	$4 \times 10^{-4}$	500	ナシ	ナシ	5.2	30	88
5	—	—	—	—	118	47	88

表-1から明らかなように、本発明方法により製造されたフィルムは、酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性が共に優れ、透明性も全く損なわれていないことがわかる。

特許出願人 三菱モンサント化成株式会社

代理人 弁理士 曾 我 道 照